

PCT

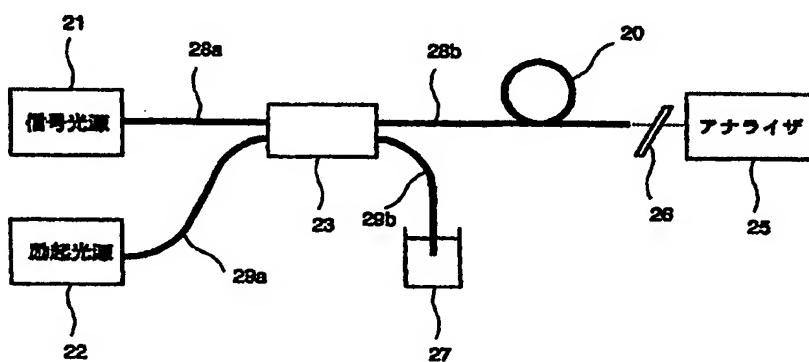
世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 <b>C03C 3/32</b>	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO99/14168</b>
		(43) 国際公開日 1999年3月25日(25.03.99)
(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP98/04095</b>		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) 国際出願日 1998年9月11日(11.09.98)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平9/248710 1997年9月12日(12.09.97) JP 特願平9/248716 1997年9月12日(12.09.97) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ホーヤ株式会社(HOYA CORPORATION)[JP/JP] 〒161-8525 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 俵山博匡(TAWARAYAMA, Hiromasa)[JP/JP] 伊東勝久(ITOH, Katsuhisa)[JP/JP] 〒161-8525 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 塩澤寿夫, 外(SHIOZAWA, Hisao et al.) 〒104-0031 東京都中央区京橋1丁目5番5号 KRFビル5階 Tokyo, (JP)		

(54) Title: **SULFIDE GLASS AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME**

(54) 発明の名称 硫化物ガラス及びその製造方法



21 ... SIGNAL LIGHT SOURCE  
 22 ... EXCITATION LIGHT SOURCE  
 25 ... ANALYZER

## (57) Abstract

A Ga-based sulfide glass characterized by being substantially free from  $\text{SiO}_2$ . The Ga-based sulfide glass has preferably such an infrared absorption spectrum that the intensity of the absorption of a peak at about  $1100 \text{ cm}^{-1}$  does not exceed  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ , the intensity of the absorption of a peak at about  $950 \text{ cm}^{-1}$  does not exceed  $2.0 \text{ cm}^{-1}$ , the intensity of the absorption of a peak at about  $3300 \text{ cm}^{-1}$  does not exceed  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ , and/or the intensity of the absorption of a peak at about  $2500 \text{ cm}^{-1}$  does not exceed  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ . This glass is produced by a process wherein the Si content of a starting material is selected so that the content of a foreign material composed mainly of  $\text{SiO}_2$  in the Ga-based sulfide glass as the product does not exceed 200 ppm. Also disclosed are a fiber having a core comprising the Ga-based sulfide glass and an optical amplifier made by using the fiber.

(57)要約

実質的に SiO<sub>2</sub>を含有しないことを特徴とするGa系硫化物ガラス。本発明のGa系硫酸化物ガラスは、赤外線吸収スペクトル中の約1100cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が1.0cm<sup>-1</sup>以下であること、約950cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が2.0cm<sup>-1</sup>以下であること、約3300cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が1.0cm<sup>-1</sup>以下であること、及び／又は約2500cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が1.0cm<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。このガラスは、生成物であるGa系硫化物ガラス中のSiO<sub>2</sub>を主成分とする異物の含有量が200ppm以下となるように、原料のSi含有量を選択する方法により製造できる。コアが本発明のGa系硫化物ガラスからなるファイバー、並びに前記ファイバーを用いた光増幅器を開示する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジ蘭
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モaco	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルガリア・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーロースラビア
C1 コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## 明細書

### 硫化物ガラス及びその製造方法

#### 技術分野

本発明は、G a 系硫化物ガラス及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、S i 由来の異物の含有量を抑制したG a 系硫化物ガラス及びその製造方法に関する。さらに本発明は、上記本発明のG a 系硫化物ガラスを用いた光ファイバ及びこの光ファイバを用いた光増幅器に関する。

#### 背景技術

近年、硫化物ガラスは、酸化物ガラスやフッ化物ガラスに比べて、小さい格子振動エネルギーを有することから、高効率な発光材料（ホストガラス）として注目されている。しかしながら、これまでに一般的に広く研究されているA s - S 系等の硫化物ガラスは、その共有結合性の強さから、発光種である希土類イオンが溶解しづらいことが知られている（S. Q. Gu ら、CLEO、1994、technical digest series volume 8、P336）。一方、希土類イオンを溶解しやすい系として、G a - N a - S 系（M. Palazzi、C. R. Acad. Sci. (Paris) Serie II、1984、299、P529）等のG a 系硫化物ガラスがある。G a 系硫化物ガラスは、一般に蒸気圧が低いため、石英アンブルを使用せずに、カーボンるつぼ等を使用した開放系で溶解することも可能であり、作製時の作業が容易であるという利点もある（特開平8-208268号（米国特許 5,764,661 及び欧州特許 0 717 012B に対応する））。

本発明者らは、G a - N a - S 系ガラスを工業的規模で生産することを検討した。即ち、市販のN a <sub>2</sub> S 及びG a <sub>2</sub> S <sub>3</sub> をガラス原料として、これらを溶解してG a - N a - S 系ガラスを製造した。ところが、得られたガラス中に

異物が多量に含まれていた。このような異物を多量に含むガラスを光学材料、特には光ファイバーとして使用すると、透過光を散乱または吸収してしまうため、透過損失が高くなる原因となる。さらに、結晶化も起りやすくなるためにファイバー化が困難となる他、レーザーダメージが起りやすくなる原因にもなる。

そこで、本発明の目的は、透過光の散乱または吸収による透過損失を抑制でき、結晶化が起りにくく、かつレーザーダメージが起りにくいGa-Na-S系ガラス等のGa系硫化物ガラスを提供することにある。

さらに、上記目的を達成するため、本発明者らは、従来法により得られたGa-Na-S系ガラスに含まれる異物を走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光法により定性分析した。その結果は、ガラスに含まれる異物がSi化合物、特にはSiO<sub>2</sub>を主成分としたものである可能性が非常に高いことを示唆した。そこで、原料として使用した市販の試薬を分析した結果、Na<sub>2</sub>Sには約500 ppmのSiが含有され、またGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>にはSiが約35 ppm含有されていた。さらに、出発原料であるNa<sub>2</sub>S中には、数百ppmレベルの硫黄の酸素酸塩も混入していたことから、ガラス中の異物の大部分はこのNa<sub>2</sub>S中のSi化合物が溶解時に他の硫黄の酸素酸塩と反応することによってSiO<sub>2</sub>を形成したか、またはSiO<sub>2</sub>そのものがNa<sub>2</sub>S中に存在していたことが主な原因であると考えられた。

ところが、現在のところ、3Nを超える高純度のNa<sub>2</sub>Sは、発明者らが知る範囲では市販されておらず、Si含有量の少ないNa<sub>2</sub>S入手することができない。また、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>については、Si含有量が数ppm以下である試薬は入手可能であるが、これは特殊な試薬であり、多くの市販品は数十ppm以上のSiを含有している。

そこで、本発明のさらなる目的は、Si 化合物、特に  $\text{SiO}_2$  を含有するが、透過光の散乱または吸収による透過損失を抑制でき、結晶化が起りにくく、かつレーザーダメージが起りにくいレベルである Ga - Na - S 系ガラス等の Ga 系硫化物ガラスの製造方法、及び実質的に  $\text{SiO}_2$  を含有しない Ga - Na - S 系ガラス等の Ga 系硫化物ガラスの製造方法を提供することにある。より具体的には、本発明の目的は、Si 含有量が比較的高い市販の化学品をガラス原料として用いても、異物量が少なく透過損失の低い Ga - Na - S 系ガラス等の Ga 系硫化物ガラスを製造できる方法を提供することにある。

#### 発明の要旨

上記目的を達成するための本発明は、以下のとおりである。

本発明の Ga 系硫化物ガラスは、実質的に  $\text{SiO}_2$  を含有しないことを特徴とし、さらに、前記実質的に含有されない  $\text{SiO}_2$  は、例えば、 $\text{SiO}_2$  を主成分とする微粒子である。さらに、本発明の Ga 系硫化物ガラスは、赤外線吸収スペクトル中の約  $1100\text{ cm}^{-1}$  にピークを有する吸収の強度が  $1.0\text{ cm}^{-1}$  以下であること、赤外線吸収スペクトル中の約  $950\text{ cm}^{-1}$  にピークを有する吸収の強度が  $2.0\text{ cm}^{-1}$  以下であること、赤外線吸収スペクトル中の約  $3300\text{ cm}^{-1}$  にピークを有する吸収の強度が  $1.0\text{ cm}^{-1}$  以下であること、及び／又は赤外線吸収スペクトル中の約  $2500\text{ cm}^{-1}$  にピークを有する吸収の強度が  $1.0\text{ cm}^{-1}$  以下であることが好ましい。

本発明の Ga 系硫化物ガラスは、例えば、Ga - La - S 系ガラス又は Ga - Na - S 系ガラスであり、発光種イオン、例えば、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 及び Yb からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のイオン、をさらに含むことができる。

さらに本発明は、Ga を含む硫化物ガラスの原料を溶解する工程、溶融状態

を保持する工程、及び溶融ガラスを冷却する工程を含む、実質的に  $\text{SiO}_2$  を含有しない Ga 系硫化物ガラスの製造方法であって、生成物である Ga 系硫化物ガラス中の  $\text{SiO}_2$  を主成分とする異物の含有量が 200 ppm 以下となるように、前記原料の Si 含有量を選択する前記方法に関する。本方法において、Ga 系硫化物ガラスは、例えば、Ga-La-S 系ガラス又は Ga-Na-S 系ガラスであることができる。

本発明の製造方法の 1 つの態様として、Ga を含む硫化物ガラスの原料がナトリウムの硫化物であり、生成物である Ga-Na-S 系ガラス中の  $\text{SiO}_2$  を主成分とする異物の含有量が 200 ppm 以下となるように、前記ナトリウムの硫化物及び  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  の Si 含有量を選択する方法を挙げることができる。この方法では、好ましくは、ガラス原料として Si 含有量 10 ppm 以下のナトリウムの硫化物と Si 含有量 50 ppm 以下の  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  とを用いることができる。さらに、ナトリウムの硫化物が硫化水素ナトリウム、硫化ナトリウム及びホリ硫化ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であること、ナトリウムの硫化物が、ナトリウム塩と硫化水素との反応生成物であり、ナトリウム塩の Si 含有量が 5 ppm 以下であること、ナトリウム塩が炭酸ナトリウムであることができる。また、Si 含有量 40 ppm 以下の  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  をガラス原料として用いることが好ましい。

本発明の製造方法では、少なくとも前記溶融状態での保持工程を  $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気下で行うことが好ましく、 $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気は、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気または  $\text{H}_2\text{S}$  を含有する不活性ガス雰囲気であることができる。さらに、本発明の製造方法では、少なくとも前記溶融状態での保持工程を  $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気下及び溶融ガラス中の  $\text{H}_2\text{S}$  が気相に移行できる雰囲気で順次行うことが好ましく、 $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気が、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気または  $\text{H}_2\text{S}$  を含有する不活性ガス雰囲気で

あり、溶融ガラス中のH<sub>2</sub>Sが気相に移行できる雰囲気が、不活性ガス雰囲気であることができる。

さらに本発明は、コア及びクラッドからなるファイバーであって、前記コアが発光種イオンを含む本発明のG a系硫化物ガラスからなるファイバー、並びにコアとクラッドとからなる光ファイバーであって、前記コアが本発明のG a系硫化物ガラスで構成され、前記G a系硫化物ガラスが発光種イオンとして、Pr、Nd、Sm、Dy、Ho及びErからなる群から選ばれる1種又は2種以上を含有することを特徴とする1. 3 μm帯増幅用光ファイバーに関する。

加えて本発明は、励起光源、信号光源、光ファイバー及び前記励起光源から発生する励起光と前記信号光源から発生する信号光とを前記光ファイバーに入射させる手段を構成要素として含む光増幅器であって、前記光ファイバーが本発明の光ファイバーであることを特徴とする光増幅器に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の光増幅器の説明図である。

図2は、比較例1で得られたガラスの異物部の走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光法のスペクトルである。

図3は、実施例1～4で作製した本発明のガラス及び比較例1及び2で作製したガラスの赤外吸収スペクトルである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳説する。

#### G a系硫化物ガラス

本発明のG a系硫化物ガラスは、実質的にSiO<sub>2</sub>を含有しないことを特徴とする。本発明者らの検討の結果、G a系硫化物ガラスに含まれる可能性が

有る  $\text{SiO}_2$  は、主に 2 種類あり、その 1 つは  $\text{SiO}_2$  を主成分とする微粒子であり、他の 1 つは、赤外線吸収スペクトル中の約  $1100 \text{ cm}^{-1}$  に  $x \text{ SiO}_2 \cdot y \text{ Na}_2\text{SO}_4$  のような硫黄の酸素酸塩微結晶に起因すると考えられるピークを有する  $\text{SiO}_2$  含有微結晶であることが判明した。  $\text{SiO}_2$  を主成分とする微粒子は、ガラス原料に含有されている不純物である  $\text{SiO}_2$  がそのままガラスに残留したものであると考えられる。また、赤外線吸収スペクトル中の約  $1100 \text{ cm}^{-1}$  にピークを有する  $\text{SiO}_2$  含有微結晶は、硫化物ガラスを製造する過程で、ガラス原料に含有されている  $\text{SiO}_2$  が他の不純物である硫黄の酸素酸塩と反応することで生成するものと考えられる。

$\text{Ga}$  系硫化物ガラスに含まれる  $\text{SiO}_2$  を主成分とする微粒子は、例えば、対象となるサンプルを濃塩酸で溶解し、残存する  $\text{SiO}_2$  の重量を測定することにより定量できる。本発明において実質的に  $\text{SiO}_2$  を含有しない  $\text{Ga}$  系硫化物ガラスとは、この方法で得られた  $\text{SiO}_2$  の含有量が  $10 \text{ ppm}$  以下、好ましくは  $1 \text{ ppm}$  以下のガラスを意味する。

さらに、本発明において実質的に  $\text{SiO}_2$  を含有しない  $\text{Ga}$  系硫化物ガラスとは、 $x \text{ SiO}_2 \cdot y \text{ Na}_2\text{SO}_4$  のような硫黄の酸素酸塩微結晶の含有量が、赤外線吸収スペクトル中の約  $1100 \text{ cm}^{-1}$  にピークを有する吸収の強度が  $1.0 \text{ cm}^{-1}$  以下となる量に相当することを意味する。本明細書において赤外線吸収スペクトルは、測定機器として、日本分光(株) VALOR-III 型フーリエ変換型赤外分光光度計を用い、以下の条件で測定した結果である。

#### 測定法：透過法

波数分解能： $4 \text{ cm}^{-1}$

測定波数範囲： $400 \sim 4600 \text{ cm}^{-1}$

アパーチャ径： $5 \text{ mm}$

測定試料サイズ：8×8×3 mm

積算回数：16回

さらに、吸収強度は以下の式により求めた。

$$\text{吸収強度} = - (1/t) \log_{10} (T/T_0)$$

$t$  = 試料の厚み、 $T$  = 対象とする吸収のピーク波数での透過率、 $T_0$  = 対象とする吸収を除いた同波数での透過率。

さらに本発明のGa系硫化物ガラスは、赤外線吸収スペクトル中の約950 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が2.0 cm<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。赤外線吸収スペクトルの測定条件及び結合吸収強度の算出法は上記と同様である。赤外線吸収スペクトル中の約950 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収は、ガラス中に含まれる水酸基以外の含酸素基に起因する吸収であると考えられ、例えば硫黄の酸素酸塩に含まれるSO結合による吸収や硫黄原子に結合した水酸基(SOH)による吸収であると推測される。常法により製造されるGa系硫化物ガラスは、赤外線吸収スペクトルにおける約950 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が、通常約4 cm<sup>-1</sup>以上である。しかし、このように約950 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が高いガラスでは、多フォノン緩和が起り易く、かつ高い発光効率も得られない。そこで、本発明のGa系硫化物ガラスでは、このような作用を有する不純物成分量を軽減して、赤外線吸収スペクトルにおける約950 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が2.0 cm<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。このような本発明のGa系硫化物ガラスでは、多フォノン緩和が起りにくく、高い発光効率が得られるという利点がある。より高い発光効率を得るという観点からは、約950 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が1.0 cm<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。

さらに本発明のGa系硫化物ガラスは、赤外線吸収スペクトル中の約33

0.0 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が1.0 cm<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。赤外線吸収スペクトルの測定条件及び結合吸収強度の算出法は上記と同様である。約3300 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収は、ガラス中に含まれる水酸基に由来するものであると推測され、常法により製造されるGa系硫化物ガラスは、この約3300 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が、通常約2 cm<sup>-1</sup>以上である。しかし、このように約3300 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が高いガラスでは、多フォノン緩和が起り易く、かつ高い発光効率も得られない。そこで、本発明のGa系硫化物ガラスでは、このような作用を有する不純物成分量を軽減して、赤外線吸収スペクトルにおける約3300 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が1.0 cm<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。このような本発明のGa系硫化物ガラスでは、多フォノン緩和が起りにくく、高い発光効率が得られるという利点がある。より高い発光効率を得るという観点からは、約3300 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が0.5 cm<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。

さらに本発明のGa系硫化物ガラスは、赤外線吸収スペクトル中の約2500 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収の強度が1.0 cm<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。赤外線吸収スペクトルの測定条件及び結合吸収強度の算出法は上記と同様である。約2500 cm<sup>-1</sup>にピークを有する吸収は、ガラス中に存在するチオール基に起因するものと考えられる。後述のように、上記本発明のGa系硫化物ガラスは、ガラスを溶融状態でH<sub>2</sub>S含有雰囲気下に保持して、水酸基やそれ以外の含酸素基の含有量を減少させることで製造される。ところが、条件によっては、H<sub>2</sub>S含有雰囲気下に溶融ガラスを保持することで、ガラス中にチオール基が生成することがあり、ガラス中に残存したチオール基が、発光効率を低下させる原因となる。そこで、本発明のGa系硫化物ガ

ラスでは、チオール基の量を制御することで、優れた発光効率を有するガラスとすることが好ましい。本発明のGa系硫化物ガラスは、好ましくは、赤外線吸収スペクトルにおける約 $2500\text{ cm}^{-1}$ にピークを有する吸収強度が $0.3\text{ cm}^{-1}$ 以下である。

本発明のGa系硫化物ガラスは、Gaを含む硫化物ガラスであるが、具体的には、例えば、Ga-La-S系ガラス及びGa-Na-S系ガラスを挙げることができる。

Ga-La-S系ガラスにおいて、 $\text{Ga}/(\text{Ga} + \text{La})$ （モル比）は、例えば、0.5～0.85の範囲であることができる。但し、この範囲に限定される意図はない。さらに、Ga-La-S系ガラスは、Ga及びLa以外の陽イオンを含むこともできる。具体的には、例えば、特開平7-300338号公報（米国特許5,392,376及び欧州特許0 676 377 A2に対応する）に記載のように、そのような陽イオンとしては、例えば、Ag、Sr、Li、Cd、Na、Hg、K、Pb、Ca、Ti、Ba、Sn及びY等を挙げることができる。また、各陽イオンの添加量は、陽イオンの添加効果を考慮して適宜決定できる。

Ga-Na-S系ガラスにおいて、 $\text{Ga}/(\text{Ga} + \text{Na})$ （モル比）は、例えば、0.58～0.76の範囲であることができる。さらに、Ga-Na-S系ガラスは、Ga及びNa以下の陽イオンを含むことができる。より具体的には、Ga-Na-S系のガラスは、例えば、特開平8-208268号公報（米国特許5,764,661及び欧州特許0 717 012Bに対応する）に記述されているように、ガラスの耐失透性を向上させる目的、あるいは屈折率、ガラス転移温度、熱膨張係数等のガラスの特性を調整する目的のために陽イオンを追加し、Ga-Na-Me-S系（Me=Li, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, Pb, B, Al, Y, La, In, Si, G

e から選ばれる少なくとも 1 種類以上の金属) とすることができる。ガラス特性の調整は、このガラスをファイバー化して利用する場合、特に重要である。また、各陽イオンの添加量は、陽イオンの添加効果を考慮して適宜決定できる。

さらに、本発明の G<sub>a</sub> 系硫化物ガラスは、発光種イオンを含むことができ、発光種イオンとしては、例えば、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 及び Yb 等を挙げることができる。発光種イオンの添加量は、発光種イオンを含む G<sub>a</sub> 系硫化物ガラスの用途等を考慮して適宜選択できるが、例えば、0.01～40 モル% の範囲であることができる。さらに、本発明の G<sub>a</sub> 系硫化物ガラスは、発光種イオンに加えて、発光種イオンを増感させる増感イオンを添加することもできる。増感イオンは、発光種イオンの種類に応じて適宜選択できる。

#### G<sub>a</sub> 系硫化物ガラスの製造方法

本発明の G<sub>a</sub> 系硫化物ガラスの製造方法は、G<sub>a</sub> を含む硫化物ガラスの原料を溶融し、溶融状態に保持し、次いで冷却することを含む方法である。G<sub>a</sub> を含む硫化物ガラスの原料の種類やその混合組成、溶融の方法や条件、溶融状態の保持の方法や条件、冷却の方法や条件等は、特記する場合を除き、公知の方法をそのまま利用することができ、または、公知の方法を適宜改変して利用することができる。

#### (ガラス原料)

本発明の製造方法は、実質的に S<sub>i</sub>O<sub>2</sub> を含有しない G<sub>a</sub> 系硫化物ガラスの製造方法であって、生成物である G<sub>a</sub> 系硫化物ガラス中の S<sub>i</sub>O<sub>2</sub> を主成分とする異物の含有量が 200 p.p.m 以下となるように、前記原料の S<sub>i</sub> 含有量を選択することを特徴とする。本発明者らの検討の結果、生成物である G<sub>a</sub> 系硫化物ガラス中の S<sub>i</sub>O<sub>2</sub> を主成分とする異物の含有量が 200 p.p.m 以下となるよ

うに、原料の Si 含有量を選択すれば、透過損失を実用上問題ない程度にまで SiO<sub>2</sub> 量を低減できる。生成物である Ga 系硫化物ガラス中の SiO<sub>2</sub> を主成分とする異物の含有量は、好ましくは 150 ppm 以下となるように、ガラス原料を選択する。前記方法に関する、尚、本方法において、Ga 系硫化物ガラスは、例えば、Ga-La-S 系ガラス又は Ga-Na-S 系ガラスであることができる。

Ga 系硫化物ガラスが Ga-Na-S 系ガラスであり、かつ Ga を含む硫化物ガラスの原料がナトリウムの硫化物及び Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> である場合、生成物である Ga-Na-S 系ガラス中の SiO<sub>2</sub> を主成分とする異物の含有量が 200 ppm 以下となるように、前記ナトリウムの硫化物及び Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の Si 含有量を選択する。また、Ga 系硫化物ガラスが Ga-La-S 系ガラスであり、かつ Ga を含む硫化物ガラスの原料がランタンの硫化物及び Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> である場合、生成物である Ga-La-S 系ガラス中の SiO<sub>2</sub> を主成分とする異物の含有量が 200 ppm 以下となるように、前記ランタンの硫化物及び Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の Si 含有量を選択する。

前述のように、3 N を越える高純度の Na<sub>2</sub>S は本発明者らが知る限りでは市販されておらず、Si 含有量の少ない Na<sub>2</sub>S を入手することができない。特に、市販の Na<sub>2</sub>S の Si 含有量は約 500 ppm と高い。また、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> については、Si 含有量が数 ppm 以下である試薬は入手可能であるが、これは特殊な試薬であり、多くの市販品は数十 ppm 以上の Si を含有している。

そこで、本発明では、ガラス原料として、好ましくは、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は市販品（例えば、Si 含有量 50 ppm 以下）を用い、ナトリウム源として Si 含有量 10 ppm 以下のナトリウムの硫化物を用いる。Si 含有量 10 ppm 以下のナトリウムの硫化物は、例えば、Si 含有量が 5 ppm 以下のナトリウム

塩と硫化水素との反応生成物として得ることができる。また、そのような反応生成物であるナトリウムの硫化物は、例えば、硫化水素ナトリウム、硫化ナトリウム及びポリ硫化ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることができる。

上記ナトリウム塩は、例えば、炭酸ナトリウムであることができる。炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) は、Si含有量が数 ppm以下のものが市販されている。炭酸ナトリウムは、約200°C以上で硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) と反応して容易に  $\text{Na}_2\text{S}$  を生成する。ただし、この場合、 $\text{NaHS}$  (硫化水素ナトリウム) や  $\text{Na}_2\text{S}$  以外の  $\text{Na}_x\text{S}_y$  (硫化ナトリウム、ポリ硫化ナトリウム) も副生成物として多量に生成し、 $\text{Na}_2\text{S}$  のみを合成することができない。しかしながら、副生成物である  $\text{NaHS}$  や  $\text{Na}_x\text{S}_y$  等は、溶解の際に  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  と反応することにより、過剰な S や  $\text{H}_2\text{S}$  を放出して  $\text{Na}_2\text{S}$  となるため、ガラス形成には支障とならない。

したがって、本発明の好ましい態様では、Si含有量の低い高純度な  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を適切な温度で  $\text{H}_2\text{S}$  と反応させ、これを出発原料とすることで、ガラスへの Si 由来の異物の混入を回避することができる。また、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  や  $\text{NaNO}_3$  等の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以外の Na 塩についても、適切な温度で  $\text{H}_2\text{S}$  と反応させることにより、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と同様にナトリウムの硫化物を生成する。そのため、本発明では、Si含有量が低い高純度の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  や  $\text{NaNO}_3$  等から得られるナトリウムの硫化物をガラス出発原料として用いることもできる。

またランタン化合物についても、Si含有量の低い  $\text{La}_2\text{S}_3$  や  $\text{La}_2\text{O}_3$  などと  $\text{H}_2\text{S}$  との反応によって得られた  $\text{La}_2\text{S}_3$  を出発原料として用いることができる。

一方、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$  については、Si含有量が数 ppm以下のものが入手可能であるが、

生成物である Ga 系硫化物ガラス中の  $\text{SiO}_2$  を主成分とする異物の含有量が 200ppm 以下になるようであれば、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$  の Si 含有量は 50ppm 以下、好ましくは 40ppm 以下のものを用いることができる。ただし、生成物である Ga 系硫化物ガラスを光学材料として使用することを考慮すると、Si 以外の不純物、例えば遷移金属イオン等の含有量が少ない原料を用いることが好ましい。

#### (溶融条件)

Ga を含む硫化物ガラスの原料を溶解する工程及び溶融状態を保持する工程は、開放系または閉鎖系のいずれでも行うことができる。特に、前述したように、Ga-Na-S 系のガラスは蒸気圧が低いため、石英アンプルを使用しない開放系で溶解を行うことができる。但し、開放系で行う場合、 $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気下で行うことが好ましい。 $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気とは、例えば、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気 (100%  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気) または  $\text{H}_2\text{S}$  を含有する不活性ガス雰囲気、例えば、 $\text{H}_2\text{S}$  と窒素、アルゴン、ネオン等の混合ガス雰囲気であることができる。また、 $\text{H}_2\text{S}$  を不活性ガスで希釈する以外に、例えば、 $\text{CS}_2$  のような他の硫化剤を溶解雰囲気として使用することもできる。混合ガス雰囲気である場合、 $\text{H}_2\text{S}$  の濃度は、使用するガラス原料の不純物の量や処理条件等を勘案して適宜決定できる。また、 $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気下で溶融状態を保持する時間は、使用するガラス原料の不純物の量や処理条件、特に雰囲気の組成との関数であるが、溶融ガラス中の不純物である水酸基や含酸素基が、請求項に記載の状態になるまで、適宜の時間行われる。

原料を溶解する工程及び溶融状態を保持する工程を  $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気下で行う方法は、ガラス原料中の Si 不純物が比較的多く、かつ硫黄の酸素酸塩や水酸化物が比較的少ない場合に特に有効である。ガラス原料が、Si 不純物を 200ppm 以下の範囲であり、かつ硫黄の酸素酸塩および水酸化物の量が比較的少ない

場合、ガラス製造の過程で硫黄の酸素酸塩結晶が形成されやすい。そこで、ガラス原料の溶融及び溶融の保持を  $H_2S$  含有雰囲気下で行うことにより、含有する硫黄の酸素酸塩結晶並びにガラス中に残存する水酸基や含酸素基を除去することができ、硫黄の酸素酸塩結晶の形成の抑制に特に有効である。即ち、ガラス原料中に Si が含まれている場合は、前述のように、 $SiO_2$  を主成分とする異物の他に赤外吸収スペクトルの  $1100\text{cm}^{-1}$  に吸収ピークを持つ硫黄の酸素酸塩の微結晶散乱体が生成されるため、透明なガラス部を得ることができない。しかし、硫化水素雰囲気または硫化水素含有雰囲気中でガラス溶解することにより、これらを減少させることが可能である。ガラス原料に含まれる水酸化物および硫黄の酸素酸塩は雰囲気中の  $H_2S$  と反応することにより、硫化物と副生成物として主に  $H_2O$  を生成する。一方、たとえば  $x SiO_2 \cdot y Na_2SO_4$  のような硫黄の酸素酸塩である微結晶散乱体は、 $H_2S$  と反応することにより  $SiO_2$  を主成分とする異物、 $Na_2S$  のような硫化物、および副生成物として主に  $H_2O$  を生成し、 $Na_2S$  はガラス相へ転移する。 $H_2S$  を含有する不活性ガス雰囲気では、硫化水素の濃度は、硫黄の酸素酸塩である微結晶散乱体をなくすことができる範囲とすることが適当である。但し、ガラス原料中に含まれる硫黄の酸素酸塩が多い場合は、これらの微結晶散乱体は生成しづらく、微結晶散乱体の量が、 $1100\text{cm}^{-1}$  吸収ピーク強度で  $1.0\text{cm}^{-1}$  以下、好ましくは  $0.5\text{cm}^{-1}$  以下となるよう、雰囲気は適宜決定することが適切である。また、閉鎖系の場合は、硫黄の酸素酸塩の微結晶散乱体の生成を抑制することが困難となるため、できるだけ Si 含有量の少ない原料を選択することが適当である。

一方、ガラス原料中に含まれる  $SiO_2$  を主成分とする異物は、ガラス溶解の間に融液表面に凝集する傾向がある。そのため、表面に凝集した  $SiO_2$  を主成分とする異物を除くことにより透明なガラス部を得ることができる。但し、

ガラス原料中に含まれる  $\text{SiO}_2$  の量が 200ppm を超えると、凝集した  $\text{SiO}_2$  を主成分とする異物の量が多くなりすぎて透明なガラス部を得ることは困難である。そこで、前述のように、その量は 200ppm 以下であることが望ましい。

さらに、 $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気とすることで、融液の還元を防止できる他、条件によっては硫黄の酸素酸塩結晶のみならずガラス中に残存する硫黄の酸素酸塩由来の含酸素基や水酸基の量が低減した Ga 系硫化物ガラスが得られる。特に、本発明のガラスを発光材料として使用する場合には、これらの不純物成分を減少させることが好ましい。 $\text{H}_2\text{S}$  は 350°C 以上になると、一部が水素と硫黄に分解する。 $\text{H}_2\text{S}$  の分解によって生成した硫黄は、例えば  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  などの重金属硫化物の分解を防ぎ、金属イオンの還元を抑制する。

上記のように  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中でガラスを溶解状態に保持すると、融液中に  $\text{H}_2\text{S}$  が溶け込み、その結果、生成したガラス中に SH 基（結合）が存在するようになる。ガラス中の SH 基は、このガラスを発光材料として用いる場合、含酸素基中の酸素のように選択的に希土類イオンを配位する傾向はないものの、水酸基と同様に多フォノン緩和が起こりやすくなり、発光の効率を低下させる原因になる。また、熱安定性が低下するため結晶化しやすくなり、特にこのガラスをファイバー化する場合、透過損失が高くなる原因となる。

そこで、本発明の製造方法では、ガラス中に相当量の SH 基が存在する場合、この SH 基をガラス中から除去することが好ましい。

そこで本発明の製造方法では、水酸基以外の含酸素基、好ましくは水酸基を含む含酸素基、並びにチオール基が少ない Ga 系硫化物ガラスの製造方法であって、少なくとも前記溶融状態での保持を  $\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気下及び溶融ガラス中の  $\text{H}_2\text{S}$  が気相に移行できる雰囲気下で順次行うこともできる。

$\text{H}_2\text{S}$  含有雰囲気下、溶融状態に保持したガラスを、溶融ガラス中の  $\text{H}_2\text{S}$

が気相に移行できる雰囲気下で保持することで、ガラスに溶け込んだH<sub>2</sub>S及びチオール基（SH基）を除去することができる。溶融状態のガラスを、H<sub>2</sub>Sを含有しない雰囲気下で保持することで、ガラスに含まれるH<sub>2</sub>Sが気相中に移行できる。H<sub>2</sub>Sを含有しない雰囲気としては、例えば、N<sub>2</sub>やArのような不活性ガス雰囲気がある。

ガラス中に溶け込んでいるH<sub>2</sub>Sの濃度は、雰囲気ガスに含まれるH<sub>2</sub>Sの濃度と平衡関係にある。このことから、雰囲気ガスのH<sub>2</sub>S濃度が0（ゼロ）もしくはそれに近い値になれば、ガラスに溶け込んでいるH<sub>2</sub>Sの濃度は次第に低下し、最終的には発光特性に影響を及ぼさない程度にまで減少する。

以上説明した本発明の製造方法により、ガラス中の異物を減少させ、透過損失を低下させた本発明のGa系硫化物ガラスが得られる。

#### 光ファイバ及び光増幅器

本発明の光ファイバーは、コアとクラッドとからなる光ファイバーであり、前記コアが本発明のGa系硫化物ガラスで構成されている。コアとするGa系硫化物ガラスに含まれる発光種は、光ファイバーを使用する目的に応じて適宜選択することができる。例えば、1. 3 μm帯増幅用の光ファイバーの場合、コアとして、1. 3 μm帯に発光波長を有するPr、Nd、Sm、Dy、Ho及びErからなる群から選ばれる1種又は2種以上の発光種イオンを含有するGa系硫化物ガラスを用いることができる。

また、本発明の光ファイバーを構成するクラッドとしては、特に制限はない。但し、ガラス転移温度、熱膨張係数、粘性曲線等の熱的な特性やコアガラスとの界面反応、屈折率等を考慮すると、Ga-Na-S系やGa-La-S系のガラス（発光種イオンを

含有しない) やその他のカルコゲナイト系ガラスやオキシカルコゲナイト系ガラス等のガラスを用いることが適当である。

上記本発明の光ファイバーは、本発明の Ga 系硫化物ガラスと適当なクラッド用ガラスとを用いて、常法により作製することができる。例えば、まずコア用ガラスとクラッド用ガラスの 2 層構造のロッド状のプリフォームを作製し、次いでこのロッド状のプリフォームを線引きしてファイバーとすることができます。ファイバーの形状及び寸法等には特に制限はない。一般には、外径 100 ~ 500 μm、コア径 1 ~ 15 μm、コアークラッド間の屈折率差 ( $\Delta n$ ) 0.2 ~ 3.5 % とすることが適当である。但し、これらに限定されるものではなく、ファイバーの用途等を考慮して適宜決定することができる。

次に、本発明の光増幅器について説明する。

本発明の光増幅器は、発振器で得られたレーザー光の干渉性を維持したまま、出力をさらに増強するために使用することができる。光ファイバー増幅器は、信号光、励起光が長さ方向にわたつて小さなコアに閉じこめられるため、比較的小さな利得係数でもファイバーを長くすることで大きな利得が得られる。

本発明の光増幅器は、励起光源、信号光源、光ファイバー及び前記励起光源から発生する励起光と前記信号光源から発生する信号光とを前記光ファイバーに入射させる手段を構成要素として含み、前記光ファイバーが本発明の光ファイバーであることを特徴とする。光ファイバー増幅器は、例えば特開平 5 - 63285 号公報や特開平 5 - 136516 号公報などに詳しく説明されてい

る。但し、本発明の光増幅器は、これら公報に記載されている光ファイバー増幅器において、光ファイバーとして本発明の光ファイバーを用いたものである。

特に発光種としてPrイオンやDyイオンなどをドープしたGa系硫化物ガラスをコアとする光ファイバーを用いた光ファイバー増幅器は、1.3 μm帯の光増幅器として実用化されることが期待されている。前述のように、格子振動エネルギーの小さい本発明のGa系硫化物ガラスを用いることで、高い利得を得ることができる。

図1は、本発明の光ファイバー20を用いた光ファイバー増幅器の一構成例を示す。図に示すように、ファイバー増幅器は信号光を増幅する本発明の光ファイバー20と、信号光源21と、レーザ光源である励起光源22と、励起光源22から発生する励起光と信号光源21から発生する信号光とを光ファイバー20内に入射させる手段である光カプラ23とを備える。

2本の光ファイバー28、29の融着延伸により形成したカプラ23の一方の入力用ファイバー28aには、信号光源21が接続される。他方の入力ファイバー29aには、上述の励起光源22が接続される。また、光カプラ23の他方の出力用ファイバー29bは、戻り光を防止するためにマッチングオイル27に浸漬されることもできる。光カプラ23の他方の出力用ファイバー29aは、コネクタ等を介して光ファイバー20に結合され、信号光及び励起光をファイバー20内に導く。

光ファイバー20からの出力光は、光スペクトラムアナライザ

25に導かれる。光スペクトラムアナライザ25は、増幅された信号光の強度、波長等を測定する。尚、励起光をカットする目的でフィルタ26を介した出力光を、光スペクトラムアナライザ25に導くこともできる。

図1の光ファイバー増幅器の動作について、信号光が波長1.3 μm帯の場合について簡単に説明する。信号光源21からの波長1.3 μm帯の信号光は、光カプラ23をへて光ファイバー20内に入射する。同時に、レーザ光源22からの励起光もカプラ23をへて光ファイバー20内に入射する。この励起光は光ファイバー20内の発光種イオンを励起する。発光種イオンがPr<sup>3+</sup>である場合、波長1.02 μmの励起光を用いてPr<sup>3+</sup>の電子を準位<sup>1</sup>G<sub>4</sub>に励起する。この状態のPr<sup>3+</sup>は、信号光に誘導された遷移<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>に対応する波長1.3 μm帯の放射光を発生する。したがって、励起光が所定の強度を超えると、信号光は増幅されることとなる。

以上、波長1.3 μm帯の信号光の例について説明したが、その他の波長の場合、信号光の波長に発光波長を有する発光種イオンを含有するGa系硫化物ガラスをコアガラスとして用いた光ファイバーを用いることで、光ファイバー増幅器を構成することができる。

また、励起光源の波長は、発光種イオン又は増感イオンの種類により適宜決定でき、例えば発光種イオンがDyの場合、1.25 μmの励起光源を用いることもできる。

また、前記の光カプラ23に代えて、励起光源22から発生す

る励起光と信号光源 2 1 から発生する信号光とを光ファイバー 2 0 内に入射させる手段として、例えばハーフミラー等を用いることもできる。

### 実施例

以下、本発明を実施例によりさらに説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 比較例 1

出発原料として、市販の  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Si}=35\text{ppm}$ ) および  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{Si}=\text{約 }500\text{ppm}$ ) を使用し、 $66\text{GaS}_{3/2}-34\text{NaS}_{1/2}$  組成となるように秤量、混合されたバッチ 15g をふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に流しながら  $1000^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱溶融した。炉からるつぼを取り出した後、そのまま室温まで除冷を行い、約  $35\text{mm } \phi \times 5\text{mm}$  厚の円柱状の不透明なガラスを以上の走査を繰り返すことで 6 枚得た。これらのガラス中には異物が多量に存在しており、この内の一枚のガラスを用いて、図 2 に示したように走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光法により、 $\text{Si}$  を主とした化合物であることを確認した。さらに残りの 5 枚のガラスを濃塩酸に溶かし、異物部のみを取り出して重量の測定を行ったところ、ガラス中の  $\text{SiO}_2$  を主成分とする異物量が約 1400ppm であることを確認した。

#### 比較例 2

出発原料として、市販の  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Si}=35\text{ppm}$ ) および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Si}=2\text{ppm}$ ) を使用し、最終的に得られるガラスが  $66\text{GaS}_{3/2}-34\text{NaS}_{1/2}$  組成で 15g となるように、それぞれを秤量した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に、100% の  $\text{H}_2\text{S}$  を毎分 100ml るつぼ内に流しながら、 $450^\circ\text{C} \cdot 2$  時間の加熱を行い、 $\text{NaHS}$  (硫化水素ナトリウム)、 $\text{Na}_x\text{S}_y$  (硫化ナトリウム、ポリ硫化ナトリ

ウム)の混合物を得た。これらの混合物と  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  を混合し、ふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に流しながら 1000°Cで 1 時間加熱溶融した。炉からるつぼ取り出した後、そのまま室温まで除冷を行い、約 35mm  $\phi$  × 5mm 厚の円柱状の不透明なガラスを得た。このガラスの一部を 8mm × 8mm × 3mm に成型し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、表 1 および図 3 に示すように  $1100\text{cm}^{-1}$  に  $x \text{ S i O}_2 + y \text{ N a}_2\text{S O}_4$  のような硫黄の酸素酸塩結晶によると考えられる大きな吸収ピークが存在することを確認した。

#### 実施例 1

出発原料として、市販の  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (Si=35ppm) および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Si=2ppm) を使用し、最終的に得られるガラスが  $66\text{GaS}_{3/2}-34\text{NaS}_{1/2}$  組成で 15g となるように、それぞれを秤量した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に、100%の  $\text{H}_2\text{S}$  を毎分 100ml るつぼ内に流しながら、450°C・2 時間の加熱を行い、 $\text{NaHS}$ (硫化水素ナトリウム)、 $\text{Na}_x\text{Sy}$ (硫化ナトリウム、ポリ硫化ナトリウム)の混合物を得た。これらの混合物と  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  を混合し、ふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に、100%の  $\text{H}_2\text{S}$  を 40ml るつぼ内に流しながら 1000°Cで 2 時間加熱溶融した。炉からるつぼ取り出した後、そのまま室温まで除冷を行い、約 35mm  $\phi$  × 5mm 厚の円柱状のガラスを得た。このガラスの一部を 8mm × 8mm × 3mm に成型し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、表 1 および図 3 に示すように  $1100\text{cm}^{-1}$  の  $x \text{ S i O}_2 + y \text{ N a}_2\text{S O}_4$  のような硫黄の酸素酸塩結晶によると考えられる吸収ピークが比較例 2 と比較して減少し、 $2500\text{cm}^{-1}$  に SH によると考えられる大きな吸収ピークが存在することを確認した。

#### 実施例 2

出発原料として、市販の  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (Si=35ppm) および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Si=2ppm) を使用し、

最終的に得られるガラスが  $66\text{GaS}_{3/2}\text{-}34\text{NaS}_{1/2}$  組成で 15g となるように、それぞれを秤量した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に、100%の  $\text{H}_2\text{S}$  を毎分 100ml るつぼ内に流しながら、450°C・2 時間の加熱を行い、 $\text{NaHS}$ (硫化水素ナトリウム)、 $\text{Na}_x\text{S}_y$ (硫化ナトリウム、ポリ硫化ナトリウム)の混合物を得た。これらの混合物と  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  を混合し、ふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に、100%の  $\text{H}_2\text{S}$  を 40ml るつぼ内に流しながら 1000°C で 2 時間、ついでるつぼ内に  $\text{H}_2\text{S}$  を流すのをやめて 1000°C・1 時間加熱溶融した。炉からるつぼ取り出した後、そのまま室温まで除冷を行い、約 35mm  $\phi \times 5\text{mm}$  厚の円柱状のガラスを得た。このガラスの一部を 8mm  $\times$  8mm  $\times$  3mm に成型し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、表 1 および図 3 に示すように  $1100\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークが比較例 2 と比較して減少し、 $2500\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークも実施例 1 と比較して減少していることを確認した。

同様の操作によりガラスを 5 枚作成し、比較例 1 に示した異物量の定量を行った結果、異物量が 140ppm であることを確認した。

同様の操作によりガラスを 2 枚作成し、表面の異物を取り除いた後、再度、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に流しながら 1000°C で 1 時間、加熱溶融することで、約 35mm  $\phi \times 10\text{mm}$  厚の円柱状のガラスを得た。このガラスを用い、押出し成形方によってプリフォームを作製した。押出し温度は約 530°C であり、得られたプリフォームは、径約 5.4mm、長さ 250mm である。つぎにこのプリフォームを約 555°C で線引きし、フッ素系の紫外線硬化樹脂をクラッドとして、コア径  $125\mu\text{m}$ 、長さ 200 メートルのファイバーを得た。このファイバの波長  $1.3\mu\text{m}$  での損失は、カットバック法による測定で 7dB/m であった。

### 実施例 3

出発原料として、市販の  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Si}=35\text{ppm}$ ) および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Si}=2\text{ppm}$ ) を使用し、

最終的に得られるガラスが  $66\text{GaS}_{3/2}-34\text{NaS}_{1/2}$  組成で 15g となるように、それぞれを秤量した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に、100%の  $\text{H}_2\text{S}$  を毎分 100ml るつぼ内に流しながら、450°C・2 時間の加熱を行い、 $\text{NaHS}$ (硫化水素ナトリウム)、 $\text{Na}_x\text{S}_y$ (硫化ナトリウム、ポリ硫化ナトリウム)の混合物を得た。これらの混合物と  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  を混合し、ふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に、100%の  $\text{H}_2\text{S}$  を 40ml るつぼ内に流しながら 1000°C で 3 時間、ついでるつぼ内に  $\text{H}_2\text{S}$  を流すのをやめて 1000°C・1 時間加熱溶融した。炉からるつぼ取り出した後、そのまま室温まで除冷を行い、約 35mm φ × 5mm 厚の円柱状のガラスを得た。このガラスの一部を 8mm × 8mm × 3mm に成型し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、表 1 および図 3 に示すように  $1100\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークが比較例 2 および実施例 1, 2 と比較して減少し、 $2500\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークも実施例 1 と比較して減少していることを確認した。

同様の操作によりガラスを 5 枚作成し、比較例 1 に示した異物量の定量を行った結果、異物量が 140ppm であることを確認した。

同様の操作によりガラスを 2 枚作成し、表面の異物を取り除いた後、再度、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に流しながら 1000°C で 1 時間、加熱溶融することで、約 35mm φ × 10mm 厚の円柱状のガラスを得た。このガラスを用い、押出し成形方によってプリフォームを作製した。押出し温度は約 530°C であり、得られたプリフォームは、径約 5.4mm、長さ 250mm である。つぎにこのプリフォームを約 555°C で線引きし、フッ素系の紫外線硬化樹脂をクラッドとして、コア径  $125\mu\text{m}$ 、長さ 200 メートルのファイバーを得た。このファイバの波長  $1.3\mu\text{m}$  での損失は、カットバック法による測定で  $1\text{dB/m}$  であった。

#### 実施例 4

出発原料として、市販の  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Si}=2\text{ppm}$ ) および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Si}=2\text{ppm}$ ) を使用し、

最終的に得られるガラスが  $66\text{GaS}_{3/2}-34\text{NaS}_{1/2}$  組成で 15g となるように、それぞれを秤量した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に、100%の  $\text{H}_2\text{S}$  を毎分 100ml るつぼ内に流しながら、450°C・2 時間の加熱を行い、 $\text{NaHS}$ (硫化水素ナトリウム)、 $\text{Na}_x\text{S}_y$ (硫化ナトリウム、ポリ硫化ナトリウム)の混合物を得た。これらの混合物と  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  を混合し、ふたつきカーボンるつぼに入れ、 $\text{N}_2$  を毎分 1000ml 炉内に流しながら 1000°Cで 1 時間加熱溶融した。炉からるつぼ取り出した後、そのまま室温まで除冷を行い、約  $35\text{mm}\phi \times 5\text{mm}$  厚の円柱状のガラスを得た。このガラスの一部を  $8\text{mm} \times 8\text{mm} \times 3\text{mm}$  に成型し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、表 1 および図 3 に示すように  $1100\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークが比較例 2 および実施例 1, 2 と比較して減少し、 $2500\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークも実施例 1 と比較して減少していることを確認した。

同様の操作によりガラスを 5 枚作成し、比較例 1 に示した異物量の定量を行ったが、異物は回収されなかった。

表 1

	吸収強度 ( $\text{cm}^{-1}$ )				異物回収量 (ppm)	波長 1.3 $\mu\text{m}$ での損失 (dB/m)
波数	約 $950\text{cm}^{-1}$	約 $1100\text{cm}^{-1}$	約 $2500\text{cm}^{-1}$	約 $3300\text{cm}^{-1}$		
比較例 1	0.83	-	検出できず	0.26	1400	
比較例 2	0.35	3.92	検出できず	検出できず		
実施例 1	0.35	0.62	3.80	検出できず		
実施例 2	0.35	0.64	0.03	検出できず	140	7
実施例 3	0.35	0.03	0.02	検出できず	140	1
実施例 4	0.28	検出されず	0.02	検出できず	0	

以上説明したように、本発明によれば、透過光の散乱または吸収による透過損失を抑制でき、結晶化が起りにくく、かつレーザーダメージが起りにくいG a系硫化物ガラスを提供することができる。さらに本発明の製造方法によれば、透過光の散乱または吸収による透過損失を抑制でき、結晶化が起りにくく、かつレーザーダメージが起りにくい量のS i化合物（特にS iO<sub>2</sub>）しか含有しない、または実質的にS i化合物を含有しないG a系硫化物ガラスを製造することができる。本発明によれば、市販の化学品をガラス原料として用いても異物量が少なく透過損失の低いG a—N a—S系ガラスを製造することができる。

## 請求の範囲

(1) 実質的に  $\text{SiO}_2$  を含有しない Ga 系硫化物ガラス。

(2)  $\text{SiO}_2$  が  $\text{SiO}_2$  を主成分とする微粒子である請求項 1 に記載のガラス。

(3) 赤外線吸収スペクトル中の約  $1100 \text{ cm}^{-1}$  にピークを有する吸収の強度が  $1.0 \text{ cm}^{-1}$  以下である請求項 1 または 2 に記載のガラス。

(4) 赤外線吸収スペクトル中の約  $950 \text{ cm}^{-1}$  にピークを有する吸収の強度が  $2.0 \text{ cm}^{-1}$  以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガラス。

(5) 赤外線吸収スペクトル中の約  $3300 \text{ cm}^{-1}$  にピークを有する吸収の強度が  $1.0 \text{ cm}^{-1}$  以下である請求項 1 ~ 4 に記載のガラス。

(6) 赤外線吸収スペクトル中の約  $2500 \text{ cm}^{-1}$  にピークを有する吸収の強度が  $1.0 \text{ cm}^{-1}$  以下である請求項 1 ~ 5 に記載のガラス。

(7) Ga 系硫化物ガラスが、Ga - La - S 系ガラス又は Ga - Na - S 系ガラスである請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のガラス。

(8) 発光種イオンをさらに含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガラス。

(9) 発光種イオンが Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 及び Yb からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のイオンである請求項 5 に記載のガラス。

(10) Ga を含む硫化物ガラスの原料を溶解する工程、溶融状態を保持する工程、及び溶融ガラスを冷却する工程を含む、実質的に  $\text{SiO}_2$  を含有しない Ga 系硫化物ガラスの製造方法であって、生成物である Ga 系硫化物ガラス中の  $\text{SiO}_2$  を主成分とする異物の含有量が 200 ppm 以下となるように、前記原料の Si 含有量を選択する前記方法。

(11) Ga 系硫化物ガラスが、Ga - La - S 系ガラス又は Ga - N

a-S系ガラスである請求項10に記載の製造方法。

(12) Gaを含む硫化物ガラスの原料がナトリウムの硫化物であり、生成物であるGa-Na-S系ガラス中のSiO<sub>2</sub>を主成分とする異物の含有量が200 ppm以下となるように、前記ナトリウムの硫化物及びGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>のSi含有量を選択する請求項10に記載の方法。

(13) ガラス原料としてSi含有量10 ppm以下のナトリウムの硫化物とSi含有量50 ppm以下のGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>とを用いる請求項12記載の製造方法。

(14) ナトリウムの硫化物が硫化水素ナトリウム、硫化ナトリウム及びポリ硫化ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項12または13記載の製造方法。

(15) ナトリウムの硫化物が、ナトリウム塩と硫化水素との反応生成物であり、ナトリウム塩のSi含有量が5 ppm以下である請求項12～14のいずれか1項に記載の製造方法。

(16) ナトリウム塩が炭酸ナトリウムである請求項15記載の製造方法。

(17) Si含有量40 ppm以下のGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>をガラス原料として用いる請求項12～16のいずれか1項に記載の製造方法。

(18) 少なくとも前記溶融状態での保持工程をH<sub>2</sub>S含有雰囲気下で行う請求項10～17のいずれか1項に記載の製造方法。

(19) H<sub>2</sub>S含有雰囲気が、H<sub>2</sub>S雰囲気またはH<sub>2</sub>Sを含有する不活性ガス雰囲気である請求項18記載の製造方法。

(20) 少なくとも前記溶融状態での保持工程をH<sub>2</sub>S含有雰囲気下及び溶融ガラス中のH<sub>2</sub>Sが気相に移行できる雰囲気で順次行う請求項10

～19のいずれか1項に記載の製造方法。

(21)  $H_2S$  含有雰囲気が、 $H_2S$  雰囲気または $H_2S$  を含有する不活性ガス雰囲気であり、溶融ガラス中の $H_2S$  が気相に移行できる雰囲気が、不活性ガス雰囲気である請求項20に記載の製造方法。

(22) コア及びクラッドからなるファイバーであって、前記コアが請求項8または9に記載のGa系硫化物ガラスからなるファイバー。

(23) コアとクラッドとからなる光ファイバーであって、前記コアが請求項1～7のいずれか一項に記載のGa系硫化物ガラスで構成され、前記Ga系硫化物ガラスが発光種イオンとして、Pr、Nd、Sm、Dy、Ho及びErからなる群から選ばれる1種又は2種以上を含有することを特徴とする1.3μm帯増幅用光ファイバー。

(24) 励起光源、信号光源、光ファイバー及び前記励起光源から発生する励起光と前記信号光源から発生する信号光とを前記光ファイバーに入射させる手段を構成要素として含む光増幅器であって、前記光ファイバーが請求項22または23に記載の光ファイバーであることを特徴とする光増幅器。

図 1

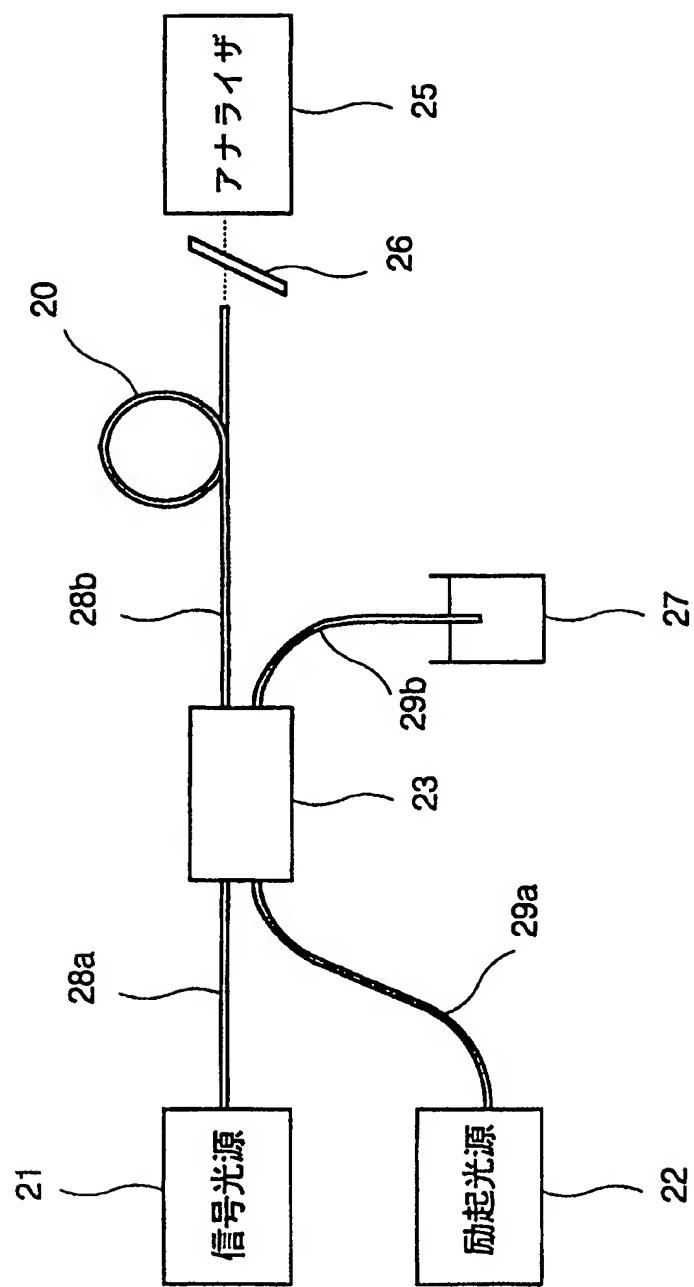


図 2

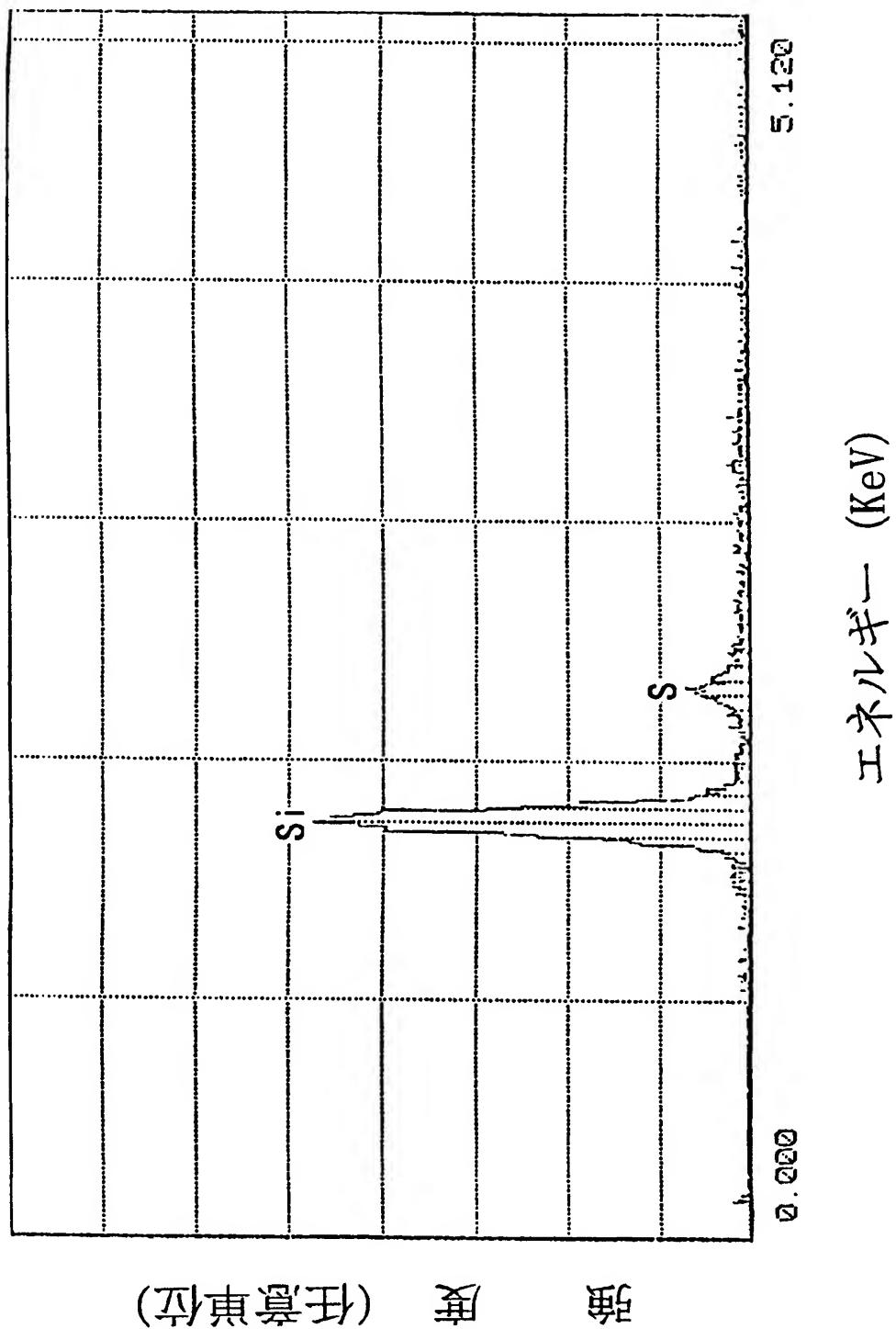
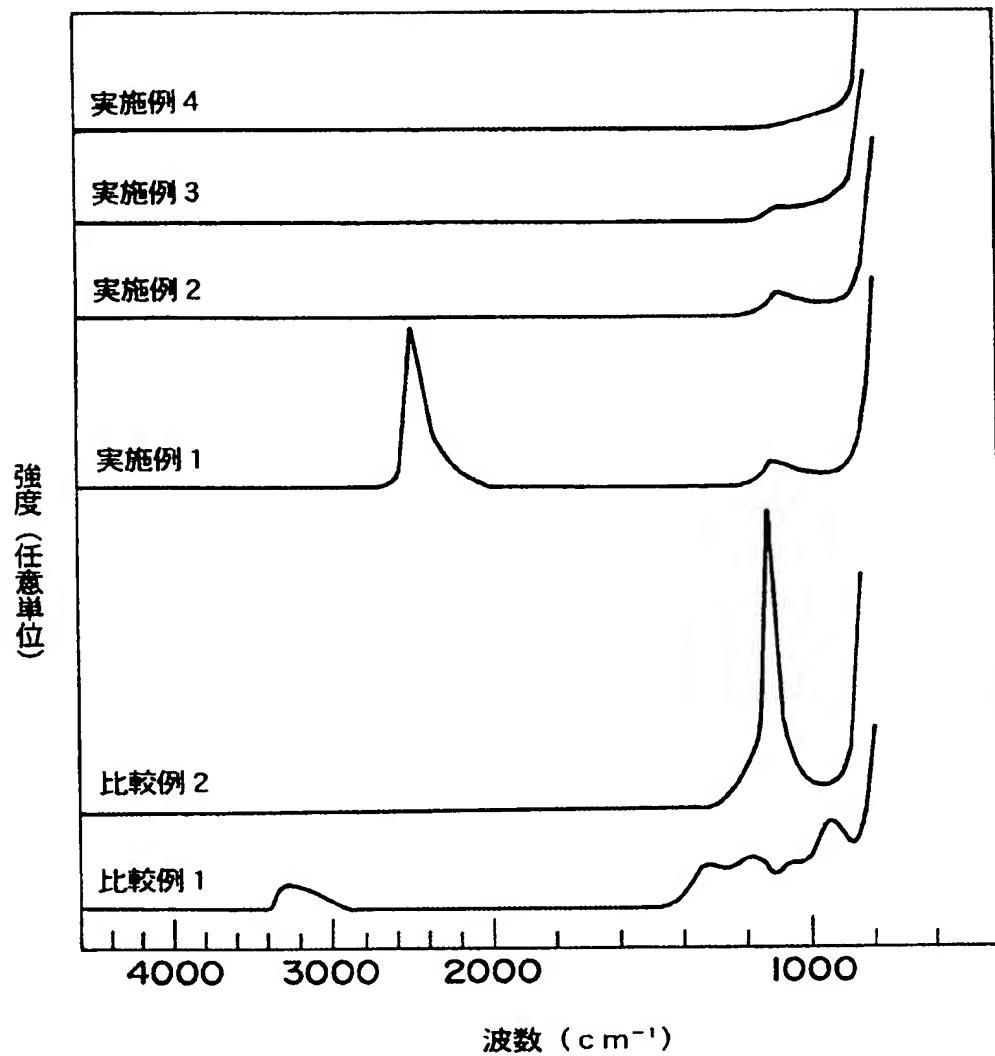


図 3



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP98/04095

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> C03C3/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C03C3/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-208268, A (Hoya Corp.), 13 August, 1996 (13. 08. 96), Claims & EP, 717012, A1 & US, 5764661, A & DE, 69502919, A	1-24
A	JP, 4-333029, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 20 November, 1992 (20. 11. 92), Claims (Family: none)	1-24
A	JP, 7-149538, A (AT & T Corp.), 13 June, 1995 (13. 06. 95), Claims & EP, 631353, A1 & US, 5378664, A	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
4 December, 1998 (04. 12. 98)

Date of mailing of the international search report  
15 December, 1998 (15. 12. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1° C03C3/32

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1° C03C3/32

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-208268, A (ホーヤ株式会社) 13. 8月. 1996 (13. 08. 96) 特許請求の範囲&EP, 717012, A1&US, 5764661, A&DE, 69502919, A	1-24
A	JP, 4-333029, A (日本電信電話株式会社) 20. 11月. 1992 (20. 11. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	JP, 7-149538, A (エイ・ティ・アンド・ティ・コーポレーション) 13. 6月. 1995 (13. 06. 95) 特許請求の範囲&EP, 631353, A1&US, 5378664, A	1-24

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

04. 12. 98

## 国際調査報告の発送日

15.12.98

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

前田仁志

印: 4G 9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3418